

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-146598

(43)Date of publication of application : 29.05.2001

(51)Int.Cl.

C10M137/04
// C10N 30:06
C10N 50:10

(21)Application number : 11-329417

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 19.11.1999

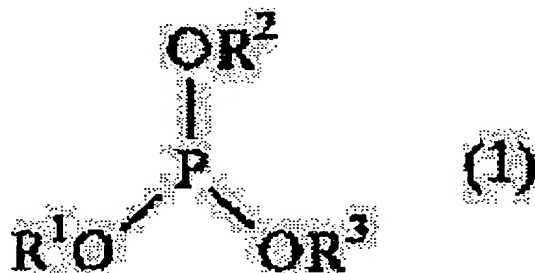
(72)Inventor : TATSUMI YUKIO
KOISHIKAWA NAOKI
NAMIKI NAOTO

(54) GREASE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a grease composition which is excellent in reducing friction and abrasion and in durability.

SOLUTION: This grease composition is obtained by incorporating a phosphite represented by formula (1) [R¹, R², and R³ are each H, a hydrocarbon group, or a group represented by formula (2): (R⁴-O)_n-R⁵ (R⁴ is an alkylene; R⁵ is a hydrocarbon group; and (n) is 1 or higher) provided at least one of R¹, R², and R³ is the group represented by formula (2)] or a neutralization product thereof with a basic compound into a base grease comprising a base oil and a thickener.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

7/7

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-146598

(P 2 0 0 1 - 1 4 6 5 9 8 A)

(43) 公開日 平成13年5月29日(2001.5.29)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テロト* (参考)

C 1 0 M 137/04

C 1 0 M 137/04

4H104

// C 1 0 N 30:06

C 1 0 N 30:06

50:10

50:10

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-329417

(22) 出願日 平成11年11月19日(1999. 11. 19)

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 ▲巽▼ 幸男

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化
工業株式会社内

(72) 発明者 小石川 直己

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化
工業株式会社内

(74) 代理人 100057874

弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

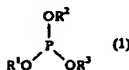
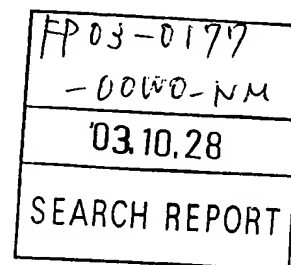
(54) 【発明の名称】 グリース組成物

(57) 【要約】

【課題】 低摩擦性、耐摩耗性及び耐久性に優れるグリース組成物を提供すること。

【解決手段】 本発明は、基油と増稠剤からなる基グリースに、下記の一般式(1)で表わされる亜リン酸エステル又はこれと塩基性化合物の中和物を含有する、優れた低摩擦性、耐摩耗性及び耐久性のグリース組成物である。

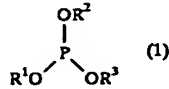
【化1】

{式中、R¹、R²及びR³は水素原子、炭化水素基又は下記の一般式(2)- (R⁴-O)_n-R⁵ (2){式中、R⁴はアルキレン基を表わし、R⁵は炭化水素基を表わし、nは1以上の数を表わす。} で表わされる基を表わす。但し、R¹、R²及びR³のうち少なくとも1つは一般式(2)で表わされる基である。}

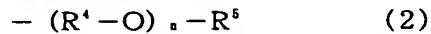
【特許請求の範囲】

【請求項１】 基油と増稠剤からなる基グリースに、下記一般式（１）

【化1】



{式中、R¹、R²及びR³は水素原子、炭化水素基又は
下記的一般式(2)



(式中、R¹はアルキレン基を表わし、R²は炭化水素基を表わし、nは1以上の数を表わす。)で表わされる基を表わす。但し、R¹、R²及びR³のうち少なくとも1つは一般式(2)で表わされる基である。}で表わされる亜リン酸エステル又はこれと塩基性化合物の中和物を含有するグリース組成物。

【請求項2】 R^5 が、炭素数6～36のアルキル基又はアルケニル基である請求項1に記載のグリース組成物。

【請求項3】 R'が、炭素数2～4のアルキレン基である請求項1に記載のグリース組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の構造を有する亜リン酸エステル系添加剤を含有するグリース組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、等速ジョイント（CVJ）は急増するFF車や4WD車或いは独立懸架方式のFR車等に幅広く採用されている。CVJはエンジンの力を車輪に伝えるために用いられるが、ハンドルの切った状態においても円滑な動力伝達が必要とされる。この要求を満たすために、CVJは一般に、エンジン側に用いられる軸方向にスライド可能なプランジング式ジョイントと、車輪側に用いられる軸方向に固定された固定式ジョイントの組み合わせから成っている。プランジングジョイントは、往復動の転がりすべり運動による回転軸方向へのスライド抵抗が発生するため、オートマチック車のアイドリング時の振動、発進、加速時の車体の横揺れ、特定速度でのビート音、こもり音等、車の騒音、振動問題が発生する。現在、より快適な、より静かな自動車が要求されていることより、振動低減は重要な課題となっている。そこで振動低減のためにジョイント自体の改良の他、ジョイント内に充填されるグリースの改良も行われている。特に、低振動と摩擦係数の間には相関関係があり、自動車の省燃費化の促進等から、より低摩擦を与えるグリースが求められている。

【0 0 0 3】

(2)

特開2001-146598

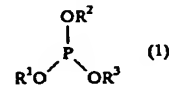
【発明が解決しようとする課題】従来から、等速ジョイント用グリースの添加剤として、二硫化モリブデン、硫黄－リン系添加剤、鉛系添加剤等が用いられてきた。しかし上記のような公知の添加剤では、低摩擦という点で十分とは言えず、未だ改善の余地があった。近年自動車の高出力化、高速化、CVJの小型軽量化による封入可能なグリース量の減少などにより、グリースが使用される条件はより一層厳しくなっている。このような状況下、グリースは低摩擦性、耐摩耗性に加え更なる耐久性が求められている。従って本発明の目的は、低摩擦性、耐摩耗性及び耐久性に優れるグリース組成物を提供することにある。

【0004】

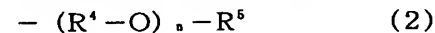
【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、基油と増稠剤からなる基グリースに、下記の一般式（１）

【0 0 0 5】

【化2】



【0006】{式中、R¹、R²及びR³は水素原子、炭化水素基又は下記的一般式(2)



(式中、R¹はアルキレン基を表わし、R⁵は炭化水素基を表わし、nは1以上の数を表わす。)で表わされる基を表わす。但し、R¹、R²及びR³のうち少なくとも1つは一般式(2)で表わされる基である。}で表わされる亜リン酸エステル又はこれと塩基性化合物の中和物を含有するグリース組成物である。

【0007】

【発明の実施の形態】一般式(1)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は水素原子、炭化水素基又は一般式(2)で表わされる基を表わす。 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立であつて同一であつても異なつてもよい。但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうち少なくとも1つは一般式(2)で表わされる基である。又、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうち何れか1つは水素原子であることが好ましい。

【0008】一般式(1)における R^1 、 R^2 及び R^3 並びに一般式(2)における R^6 の炭化水素基としては、例えばアルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基等が挙げられる。

【0009】アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、2級ブチル、ターシャリブチル、ペンチル、イソペンチル、2級ペンチル、ネオペンチル、ターシャリペンチル、ヘキシル、2級ヘキシル、ヘプチル、2級ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、2級オクチル、ノニル、2級ノニル、デシル、2級デシル、ウンデシル、2級ウンデシル、ドデシル、2級ドデシル、トリデシ

ル、イソトリデシル、2級トリデシル、テトラデシル、2級テトラデシル、ヘキサデシル、2級ヘキサデシル、ステアシル、イコシル、ドコシル、テトラコシル、トリアコンチル、2-ブチルオクチル、2-ブチルデシル、2-ヘキシルオクチル、2-ヘキシルデシル、2-オクチルデシル、2-ヘキシルドデシル、2-オクチルドデシル、2-デシルテトラデシル、2-ドデシルヘキサデシル、2-ヘキサデシルオクタデシル、2-テトラデシルオクタデシル、モノメチル分枝-イソステアシル等が挙げられる。

【0010】アルケニル基としては、例えば、ビニル、アリル、プロベニル、ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、イソペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクチニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、テトラデセニル、オレイル等が挙げられる。

【0011】アリール基としては、例えば、フェニル、トルイル、キシリル、クメニル、メシチル、ベンジル、フェネチル、スチリル、シンナミル、ベンズヒドリル、トリチル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ブチルフェニル、ペンチルフェニル、ヘキシルフェニル、ヘプチルフェニル、オクチルフェニル、ノニルフェニル、デシルフェニル、ウンデシルフェニル、ドデシルフェニル、フェニルフェニル、ベンジルフェニル、スチレン化フェニル、p-クミルフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル基等が挙げられる。

【0012】シクロアルキル基、シクロアルケニル基としては、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、メチルシクロペンチル、メチルシクロヘキシル、メチルシクロヘプチル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロヘプテニル、メチルシクロペンテニル、メチルシクロヘキセニル、メチルシクロヘプテニル基等が挙げられる。

【0013】これらの中でも一般式(1)の R^1 、 R^2 及び R^3 並びに一般式(2)の R^5 の炭化水素基としては、潤滑性の面から炭素数6~36のアルキル基又はアルケニル基であることが好ましい。

【0014】又、一般式(2)において、 R^4 はアルキレン基を表わすが、炭素数2~4のアルキレン基であることが好ましい。一般式(2)の $(R^4-O)_n$ の部分には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン(1, 4-ブチレンオキシド)、長鎖 α -オレフィンオキシド、スチレンオキシド等のアルキレンオキシド等を付加重合することにより得ることができる。

【0015】アルキレンオキシド等を付加することによって $(R^4-O)_n$ の部分形成する場合は、付加させるアルキレンオキシド等により R^4 が決定される。付加させるアルキレンオキシド等の重合形態は特に限定されず、1種類のアルキレンオキシド等の単重合、2種類以上のアルキレンオキシド等のランダム共重

合、ブロック共重合又はランダム/ブロック共重合等であってよい。 R^4 としてはエチレン基又はプロピレン基が最も好ましく、 R^4 が2種以上の基である場合は1種はエチレン基であることが好ましい。

【0016】一般式(1)で表わされる亜リン酸エステルは、塩基性化合物で中和されていてもよい。中和の程度は、一般式(1)で表わされる亜リン酸エステルと塩基性化合物が等当量の中和である場合は勿論、塩基性化合物が過少の中和(部分中和)であってもよく、塩基性化合物が過剰の中和(過剰中和)であってもよい。中和の方法は特に制限されず、一般式(1)で表わされる亜リン酸エステルと塩基性化合物を直接混合する方法でもよく、それぞれ別個に基グリースに添加し混合する方法でもよい。

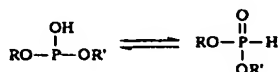
【0017】塩基性化合物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物；アンモニア；メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、(イソ)プロピルアミン、ジ(イソ)プロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ヘキシルアミン、ジヘキシルアミン、オクチルアミン、ジオクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、デシルアミン、ジデシルアミン、ドデシルアミン、ジドデシルアミン、トリデシルアミン、ジトリデシルアミン、セチルアミン、ジセチルアミン、ヤシアルキルアミン、ジ(ヤシアルキル)アミン、大豆油由来アルキルアミン、ジ(大豆油由来アルキル)アミン、牛脂由来アルキルアミン、ジ(牛脂由来アルキル)アミン、オレイルアミン、ジオレイルアミン、ステアシルアミン、ジステアシルアミン等のアルキルアミン類；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアルキレンポリアミン類；モノエタノールアミン、N-メチルモノエタノールアミン、N, N-ジメチルモノエタノールアミン、N-エチルモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、アミノエチルエタノールアミン、N, N, N', N'-テトラキス(ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン等のアルカノールアミン類又はこれらのアルキレンオキシド付加物；N-ブチルモノエタノールアミン、N-ヘキシルモノエタノールアミン、N-オクチルモノエタノールアミン、N-デシルモノエタノールアミン、N-ヤシアルキルモノエタノールアミン、N

一大豆油由来アルキルモノエタノールアミン、N-牛脂由来アルキルモノエタノールアミン、N-オレイルモノエタノールアミン、N-ステアシルモノエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N-ヘキシルジエタノールアミン、N-オクチルジエタノールアミン、N-デシルジエタノールアミン、N-ヤシアルキルジエタノールアミン、N-大豆油由来アルキルジエタノールアミン、N-牛脂由来アルキルジエタノールアミン、N-オレイルジエタノールアミン、N-ステアシルジエタノールアミン、N、N-ジブチルモノエタノールアミン、N、N-ジヘキシルモノエタノールアミン、N、N-ジオクチルモノエタノールアミン、N、N-ジデシルモノエタノールアミン、N、N-ビス(ヤシアルキル)モノエタノールアミン、N、N-ビス(大豆油由来アルキル)モノエタノールアミン、N、N-ビス(牛脂由来アルキル)モノエタノールアミン、N-ジオレイルモノエタノールアミン、N-ジステアシルモノエタノールアミン等のN-長鎖アルキルアルカノールアミン類又はこれらのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【0018】一般式(1)で表わされる亜リン酸エステルの製造方法は公知の方法によればよく、例えば、(ポリ)オキシアルキレンエーテルと亜リン酸を脱水縮合する方法等が挙げられる。この方法で一般式(1)で表わされる亜リン酸エステルを製造する場合は、亜リン酸に対して(ポリ)オキシアルキレンエーテルの仕込み量を制御すれば、得られる亜リン酸エステルのエステル化率を制御することができる。又、三塩化リン等のリン塩化物を原料として使用して製造することもできるが、不純物として塩素原子が混入すると、金属の腐食や錆の原因となる可能性があるため、前者の亜リン酸を原料として使用して製造の方が好ましい。尚、亜リン酸エステルは、例えばジエステルの場合は、下記の平衡状態を示すことが知られている。

【0019】

【化3】



【0020】本発明に関しては便宜上、一般式(1)として左側の式で表現したが、左側の式の化合物と右側の式の化合物は同一の化合物である。

【0021】本発明のグリース組成物は、一般式(1)で表わされる亜リン酸エステルを、鉱油又は合成油等からなる基油に増粘剤を配合して得られる基グリースに、好ましくは0.01~30重量%、より好ましくは0.1~20重量%配合されて使用される。

【0022】基油として使用することができる鉱油は、天然の原油から分離されるものであり、これを適当に蒸留、精製等を行って製造される。鉱油の主成分は炭化水

素(多くはパラフィン類である)であり、その他ナフテン分、芳香族分等を含有している。これらを水素化精製、溶剤脱れき、溶剤抽出、溶剤脱ろう、水添脱ろう、接触脱ろう、水素化分解、アルカリ蒸留、硫酸洗浄、白土処理等の精製を行った基油も好ましく使用することができる。

【0023】又、基油として使用することができる合成油とは、化学的に合成された潤滑油であって、例えば、ポリ- α -オレフィン、ポリイソブチレン(ポリブテン)、ジエステル、ポリオールエステル、リン酸エステル、ケイ酸エステル、ポリアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル、シリコン、フッ素化合物、アルキルベンゼン等が挙げられる。これらの中でも、ポリ- α -オレフィン、ポリイソブチレン(ポリブテン)、ジエステル、ポリオールエステル、ポリアルキレングリコール等は汎用的に使用することができる。

【0024】増粘剤としては、石鹸系又はコンプレックス石鹸系増粘剤、有機非石鹸系増粘剤、無機非石鹸系増粘剤等が挙げられる。石鹸系増粘剤としては、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、アラキシン酸、ペヘン酸、ゾーマリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノレイン酸等の高級脂肪酸とアルミニウム、バリウム、カルシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム等の塩基を反応させた石鹸や、上記脂肪酸と塩基に更に酢酸、安息香酸、セバシン酸、アゼライン酸、リン酸、ホウ酸等を反応させたコンプレックス石鹸増粘剤等が挙げられる。

【0025】有機非石鹸系増粘剤としては、例えば、テレフタレート系増粘剤、ウレア系増粘剤、ポリテトラフルオロエチレン、フルオロ化エチレン-プロピレン共重合体等のフッ素系等が挙げられるが、ウレア系増粘剤が好ましい。ウレア系増粘剤としては、例えば、モノイソシアネートとモノアミンを反応させたモノウレア系化合物、ジイソシアネートとモノアミンを反応させたジウレア系化合物、ジイソシアネートとモノアミンとモノオールを反応させたウレアウレタン系化合物、ジイソシアネートとジアミンとモノイソシアネートを反応させたテトラウレア系化合物等が挙げられる。

【0026】モノイソシアネートとしては、例えば、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、オクチルイソシアネート、ラウリルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネートフェニルイソシアネート、トリレンイソシアネート等が挙げられる。ジイソシアネートとしては例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジメチ

ルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニルジイソシアネート等が挙げられる。

【0027】モノアミンとしては、例えば、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、トリデシルアミン、ミリスチルアミン、パルミチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、フェニルアミン、トルイルアミン、シクロヘキシルアミン等が挙げられる。ジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。モノオールとしては、例えば、ブタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、デカノール、ラウリルアルコール、トリデカノール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、フェノール、クレゾール、シクロヘキサノール等が挙げられる。無機非石鹼系増稠剤としては、例えば、モンモリロナイト、ベントナイト、シリカエアロゲル、窒化ホウ素等が挙げられる。

【0028】これらの増稠剤は単独で用いてもよく、又、2種以上を組み合わせてもよい。増稠剤の量は特に限定されるものではないが、基油と増稠剤からなる基グリースに対して通常好ましくは3~40重量%、より好ましくは5~20重量%である。上記の基油と増稠剤からなる基グリースの稠度は特に限定されないが、通常100~500程度である。

【0029】本発明のグリース組成物は、他の添加剤、例えば、油性剤、摩擦緩和剤、極圧剤、酸化防止剤、清浄剤、分散剤、消泡剤、防錆剤、乳化剤、界面活性剤、防錆剤、防腐剤等と併用することができる。

【0030】油性剤としては、例えば、カプリン酸、カプロン酸、ペラルゴン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキン酸(C₂₀)、ガドレン酸(C_{22.1})、ベヘニン酸(C₂₂)、エルカ酸(C_{22.1})、リグノセリン酸(C₂₄)、セラコレイン酸(C_{24.1})、セロチン酸(C₂₆)、モンタン酸(C₂₈)、メリシン酸(C₃₀)、セロプラスチン酸(C₃₆)、リシノレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等の脂肪酸；ダイマー酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等のジカルボン酸；ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等のアルコール；ラウリルアミン、ミリスチルアミン、パルミチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン等のアミン；ラウリルアミド、ミリスチルアミド、パルミチルアミド、ステアリルアミド、オレイルアミド等のアミド；前述したアルカノールアミン又はN-長鎖アルキルアルカノールア

ミン等が挙げられる。尚、アルカノールアミン又はN-長鎖アルキルアルカノールアミンは、防錆剤又は防腐剤として作用する場合もある

【0031】摩擦緩和剤としては、例えば、カプリン酸(モノ、ジ、又はトリ)グリセリド、カプロン酸(モノ、ジ、又はトリ)グリセリド、カプリル酸(モノ、ジ、又はトリ)グリセリド、ラウリン酸(モノ、ジ、又はトリ)グリセリド、ミリスチン酸(モノ、ジ、又はトリ)グリセリド、パルミチン酸(モノ、ジ、又はトリ)グリセリド、ステアリン酸(モノ、ジ、又はトリ)グリセリド、オレイン酸(モノ、ジ、又はトリ)グリセリド、リシノレイン酸又は12-ヒドロキシステアリン酸重縮合物等のエステル類、硫化オキシモリブデンジアルキルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジアルキルジチオホスフェート、ジシクジアルキルジチオカーバメート等の金属塩類、(ポリ)グリセリンオレイルエーテル、(ポリ)グリセリンラウリルエーテル等の(ポリ)グリセリンエーテル等が挙げられる。これらの化合物のなかには、酸化防止性能を有するものもある。

【0032】極圧剤としては、例えば、硫化オレフィン、硫化パラフィン、硫化ポリオレフィン、硫化ラード、硫化魚油、硫化鯨油、硫化大豆油、硫化ピネン油、硫化フェノール、硫化アルキルフェノール、硫化脂肪酸、ジアルキルポリスルフィド、ジベンジルジスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ポリフェニレンスルフィド、アルキルメルカプタン、アルキルスルホン酸、ジチオカルバミン酸エステル、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール誘導体、チウラムジスルフィド、ジアルキルジチオリン酸2量体等の硫黄系化合物；ブチル(チオ、又はジチオ)ホスフェート又はホスファイト、ヘキシル(チオ、又はジチオ)ホスフェート又はホスファイト、オクチル(チオ、又はジチオ)ホスフェート又はホスファイト、2-エチルヘキシル(チオ、又はジチオ)ホスフェート又はホスファイト、ノニル(チオ、又はジチオ)ホスフェート又はホスファイト、デシル(チオ、又はジチオ)ホスフェート又はホスファイト、ラウリル(チオ、又はジチオ)ホスフェート又はホスファイト、ミリスチル(チオ、又はジチオ)ホスフェート又はホスファイト、パルミチル(チオ、又はジチオ)ホスフェート又はホスファイト、ステアリル(チオ、又はジチオ)ホスフェート又はホスファイト、オレイル(チオ、又はジチオ)ホスフェート又はホスファイト、フェニル(チオ、又はジチオ)ホスフェート又はホスファイト、クレジル(チオ、又はジチオ)ホスフェート又はホスファイト等の(チオ、又はジチオ)リン酸又は亜リン酸系化合物等が挙げられる。これらの化合物のなかには、酸化防止性能を有するものもある。

【0033】フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール(以

下、tert.-ブチルをt-ブチルと略記する。)、
 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジ-
 tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-
 ブチル-4-エチルフェノール、2, 4-ジメチル-
 6-tert-ブチルフェノール、4, 4'-メチレンビス
 (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ビス
 (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-
 ビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,
 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェ
 ノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-
 tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス
 (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-
 イソプロピリデンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェ
 ノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-
 シクロヘキシルフェノール)、2, 2'-メチレンビス
 (4-メチル-6-ノニルフェノール)、2, 2'-イ
 ソブチリデンビス(4, 6-ジメチルフェノール)、
 2, 6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-
 5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、3-
 tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2-tert-ブチ
 ル-4-ヒドロキシアニソール、3-(4-ヒドロキシ
 -3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオン酸ステ
 アリル、3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチ
 ルフェニル)プロピオン酸オレイル、3-(4-ヒドロ
 キシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオン酸
 ドデシル、3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブ
 チルフェニル)プロピオン酸デシル、3-(4-ヒドロ
 キシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオン酸
 オクチル、テトラキス{3-(4-ヒドロキシ-3, 5-
 ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオニルオキシメチ
 ル}メタン、3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-
 ブチルフェニル)プロピオン酸グリセリンモノエステ
 ル、3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェ
 ニル)プロピオン酸とグリセリンモノオレイルエーテ
 ルとのエステル、3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-
 tert-ブチルフェニル)プロピオン酸ブチレングリコール
 エステル、3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブ
 チルフェニル)プロピオン酸チオグリコールエステ
 ル、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチル
 フェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-
 tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メ
 チル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 6-ジ-tert-
 ブチル- α -ジメチルアミノ-p-クレゾール、2, 6-
 ジ-tert-ブチル-4-(N, N'-ジメチルアミノメ
 チルフェノール)、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-
 ヒドロキシベンジル)サルファイド、トリス{(3,
 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピ
 オニル-オキシエチル}イソシアヌレート、トリス
 (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)
 イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-

tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレ
 ート、ビス{2-メチル-4-(3-n-アルキルチオ
 プロピオニルオキシ)-5-tert-ブチルフェニル}サル
 ファイド、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒ
 ドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌレ
 ート、テトラフタロイル-ジ(2, 6-ジメチル-4-
 tert-ブチル-3-ヒドロキシベンジルサルファイド)、6-
 -(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニ
 ル)-2, 4-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリ
 アジン、2, 2'-チオ{ジエチル-ビス-3-
 (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニ
 ル)}プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス
 (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシ
 ナミド)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-
 ベンジル-リン酸ジエステル、ビス(3-メチル-4-
 ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)サルファイド、
 3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-{ β -(3-tert-
 ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロ
 ピオニルオキシ}エチル]-2, 4, 8, 10-テトラ
 オキサスピロ[5, 5]ウンデカン、1, 1, 3-トリ
 ス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェ
 ニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-
 トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベン
 ジル)ベンゼン、ビス{3, 3'-ビス-(4'-ヒド
 ロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブチリックアシ
 ド}グリコールエステル等が挙げられる。

【0034】アミン系酸化防止剤としては、例えば、1-
 ナフチルアミン、フェニル-1-ナフチルアミン、p-
 オクチルフェニル-1-ナフチルアミン、p-ノニル
 フェニル-1-ナフチルアミン、p-ドデシルフェニル
 -1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン
 等のナフチルアミン系酸化防止剤；N, N'-ジイソ
 プロピル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジイソ
 プロピル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジフェニル
 -p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ- β -ナフチ
 ル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イ
 ソプロピル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキ
 シル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-
 1, 3-ジメチルブチル-N'-フェニル-p-フェニ
 レンジアミン、ジオクチル-p-フェニレンジアミン、
 フェニルヘキシル-p-フェニレンジアミン、フェニル
 オクチル-p-フェニレンジアミン等のフェニレンジア
 ミン系酸化防止剤；ジピリジルアミン、ジフェニルアミ
 ン、p, p'-ジ-n-ブチルジフェニルアミン、p,
 p'-ジ-tert-ブチルジフェニルアミン、p, p'-ジ-
 tert-ペンチルジフェニルアミン、p, p'-ジオクチ
 ルジフェニルアミン、p, p'-ジノニルジフェニルア
 ミン、p, p'-ジデシルジフェニルアミン、p, p'-
 ジドデシルジフェニルアミン、p, p'-ジステリル
 ジフェニルアミン、p, p'-ジメトキシジフェニルア

ミン、4, 4'-ビス(4- α , α -ジメチルベンゾイル)ジフェニルアミン、p-イソプロポキシジフェニルアミン、ジピリジルアミン等のジフェニルアミン系酸化防止剤；フェノチアジン、N-メチルフェノチアジン、N-エチルフェノチアジン、3, 7-ジオクチルフェノチアジン、フェノチアジンカルボン酸エステル、フェノセレンジン等のフェノチアジン系酸化防止剤が挙げられる。

【0035】硫黄系酸化防止剤としては、例えば、ジオクチルチオジプロピオネート、ジデシルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリル- β , β' -チオジプロチレート、(3-オクチルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、(3-デシルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、(3-ラウリルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、(3-ステアリルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、(3-オレイルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトメチルベンズイミダゾール、2-ベンズイミダゾールジスルフィド、ジラウリルサルファイド、アミルチオグリコレート等が挙げられる。金属塩系酸化防止剤としては、例えば、ニッケルジチオカーバメート、ジンク-2-メルカプトベンズイミダゾール等が挙げられる。

【0036】清浄剤又は防錆剤としては、例えば、カルシウムスルホネート、カルシウムフェネート、カルシウムサリシレート、マグネシウムスルホネート、マグネシウムフェネート、マグネシウムサリシレート、バリウムスルホネート、バリウムフェネート、バリウムサリシレ

ート等が挙げられる。分散剤としては、例えば、ポリアルケニルコハク酸モノイミド又はビスイミド、ポリアルケニルコハク酸モノイミド又はビスイミドホウ酸変性物、ポリアルケニルコハク酸エステル、ベンジルアミン等が挙げられる。

【0037】界面活性剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノアルキル(アリール)エーテル、ポリエチレングリコールジアルキル(アリール)エーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体、ポリオールエステル、ポリエーテルポリオール、アルカノールアミド、アルキルベンゼンスルホン酸、石油スルホネート等が挙げられ、これら界面活性剤は油性剤又は乳化剤としても作用することがある。

【0038】本発明のグリース組成物は、例えば、すべり軸受、転がり軸受、歯車、ユニバーサルジョイント、トルクリミッタ、自動車用等速ジョイント(CVJ)、ボールジョイント、ホイールベアリング、等速ギヤ及び変速ギヤ等に用いることができる。

20 【0039】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の実施例中、「%」は特に記載が無い限り重量基準である。

【0040】(製造例1) ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル3モルに、亜リン酸2モルを加え、140~150℃で脱水しながら5時間反応させ、本発明品1に使用する亜リン酸エステルを得た。同様にして種々のポリオキシアルキレンアルキル又はアルケニルエーテルと亜リン酸を反応させて、或いは更にこれを塩基性化合物で中和して、下記の表1に示す本発明品2~9に使用する亜リン酸エステルを得た。

30

【0041】

【表1】

表1

本 発 明	1	ポリオキシエチレン (2) ラウリルホスファイト (モノエステル: ジエステル=1:1 (モル比))
	2	本発明品1のN-大豆油由来アルキルジエタノールアミン中和物
	3	本発明品1のナトリウム塩
	4	ポリオキシエチレン (4) オレイルホスファイト (モノエステル: ジエステル=1:1 (モル比))
	5	ポリオキシエチレン (2) オレイルホスファイトのオレイルアミン中和物 (モノエステル: ジエステル=1:1 (モル比))
	6	ポリオキシエチレン (2) 2-エチルヘキシルホスファイト (モノエステル: ジエステル=1:1 (モル比))
	7	本発明品6のN-ヤシアルキルジエタノールアミン中和物
	8	ポリオキシエチレン (2) 2-デシルテトラデシルホスファイト (モノエステル: ジエステル=1:1 (モル比))
	9	ポリオキシプロピレン (2) ラウリルホスファイト (モノエステル: ジエステル=1:1 (モル比))
比 較 品	1	ラウリルホスファイト (モノエステル: ジエステル=1:1 (モル比))
	2	ラウリルホスフェート (モノエステル: ジエステル=1:1 (モル比))
	3	ポリオキシエチレン (2) ラウリルホスフェート (モノエステル: ジエステル=1:1 (モル比))
	4	ポリオキシエチレン (4) オレイルホスフェート (モノエステル: ジエステル=1:1 (モル比))

【0042】(実施例1) 下記の基グリースを使用し、
これに表1に示す本発明品用の亜リン酸エステル1~9
又は比較品用の添加剤1~4を、下記の表2に示す組合
わせで基グリースに対して3%配合して本発明品及び比
較品のグリース組成物を調製し、これらについて耐摩耗
性試験を行った。即ち、下記の条件にて、高速四球試験
機を使用してボールの摩耗痕径 (mm) を測定すること
により各グリース組成物の耐摩耗性を試験した。

【0043】〈基グリース〉

基グリース1: 100℃での動粘度が15 mm²/sで
ある精製鉱油中で、2モルのジフェニルメタン-4,
4'-ジイソシアネートと2モルのオクチルアミン及び
1モルのエチレンジアミンとを反応させ、生成したウレ
ア化合物の含有量が20%となるように均一に分散して
得られた基グリース。

基グリース2: 100℃での動粘度が15 mm²/sで
ある精製鉱油中で、12-ヒドロキシステアリン酸リチ
ウムを石鹸含量が9%となるように均一に分散させて得
られた基グリース。

基グリース3: 精製鉱油の代わりに、100℃での動粘
度が20 mm²/sであるポリ- α -オレフィンを使用
した以外は基グリース1と同様にして得られた基グリー
ス。

【0044】〈試験条件〉

時 間: 60分間

回転数: 1,800 rpm

温 度: 40℃

荷 重: 40 kg

これらの結果を表2に示す。

【0045】

【表2】

表2

添加剤	基グリース	摩耗痕径 (mm)
本発明品用1	1	0.60
本発明品用1	2	0.60
本発明品用1	3	0.61
本発明品用2	1	0.68
本発明品用3	1	0.70
本発明品用4	1	0.61
本発明品用5	1	0.70
本発明品用6	1	0.62
本発明品用7	1	0.68
本発明品用8	1	0.61
本発明品用9	1	0.60
比較品用1	1	0.89
比較品用2	1	0.90
比較品用3	1	0.90
比較品用4	1	0.88

【0046】実施例1の結果から、亜リン酸エステル系
添加剤を含有する本発明のグリース組成物は、リン酸エ
ステル系の添加剤や、(ポリ) オキシアルキレン基を有
さない亜リン酸エステル系の添加剤に比べて優れた耐摩
耗性、低摩擦性を示すことがわかった。

【0047】

【発明の効果】本発明の効果は、低摩擦性、耐摩耗性及
び耐久性に優れたグリース組成物を提供したことにあ

50 る。

フロントページの続き

(72)発明者 並木 直人
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

Fターム(参考) 4H104 BB17B BE13B BH02C DA02A
EB02 FA01 FA02 LA03 LA20
PA01 PA02 QA18